



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101311116 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 10

(21) 申请号 200710099567. 9

in fluoride media. Topics in Catalysis

(22) 申请日 2007. 05. 24

9. 1999, 59-76.

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

审查员 李劼

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72) 发明人 王志光 宋家庆 何鸣元

(51) Int. Cl.

C01B 37/02 (2006. 01)

B01J 29/035 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5554356 A, 1996. 09. 10, 全文.

CN 1086793 A, 1994. 05. 18, 全文.

M. A. Cambor et al.. Synthesis of all-
silica and high-silica molecular sieves

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种纳米纯硅 β 沸石的合成方法

(57) 摘要

一种纳米纯硅 β 沸石的合成方法, 包括以下步骤: (1) 按照有机硅酸酯 (以 SiO_2 计): 水解剂: 水 = 1. 0: (0. 001 ~ 0. 080): (2. 0 ~ 15. 0) 的摩尔比, 将水解剂与有机硅酸酯加入到水中充分搅拌均匀, 在 pH 为 3 ~ 14, 温度为 -20 ~ 100°C 的条件下, 陈化 0. 3 ~ 48 小时得到硅凝胶, 将所得的硅凝胶干燥后研磨成硅胶颗粒, 所述的水解剂为有机胺、有机酸或无机酸; (2) 将步骤 (1) 所得的硅胶颗粒 (以 SiO_2 计)、模板剂 (以 TEA^+ 计) 与水按照 SiO_2 : 模板剂: 水 = 1: (0. 1 ~ 1. 0): (1. 0 ~ 8. 0) 的摩尔比混匀后于 100 ~ 190°C, 晶化 1 ~ 7 天, 回收产品得到纳米纯硅 β 沸石。采用本发明提供的方法制备的纯硅 β 沸石晶粒具有纳米尺度, 具有相对结晶度较高, 结构缺陷少, 疏水性强的特点。

1. 一种纳米纯硅 β 沸石的合成方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 按照有机硅酸酯以 SiO_2 计:水解剂:水 = 1.0 : (0.001 ~ 0.080) : (2.0 ~ 15.0) 的摩尔比,将水解剂与有机硅酸酯加入到水中充分搅拌混合,在 pH 为 3 ~ 14,温度为 -20 ~ 100°C 的条件下,陈化 0.3 ~ 48 小时得到硅凝胶,将所得的硅凝胶干燥后研磨成硅胶颗粒,所述的水解剂选自氨水、氟化铵、乙二胺中的一种或几种的混合物,或者选自甲酸、乙酸、乙二酸、酒石酸、硝酸和盐酸中的一种或几种的混合物;

(2) 将步骤 (1) 所得的硅胶颗粒以 SiO_2 计、模板剂以 TEA^+ 计与水按照 SiO_2 :模板剂:水 = 1 : (0.1 ~ 1.0) : (1.0 ~ 8.0) 的摩尔比混匀后于 100 ~ 190°C,晶化 1 ~ 7 天,回收产品得到纳米纯硅 β 沸石,所述的模板剂为四乙基氟化铵,或者为除四乙基氟化铵之外的四乙基铵化合物和氟化物的混合物,其中所述的四乙基铵化合物以 TEA^+ 计:氟化物以 F^- 计的摩尔比为 1.0 : 1.0 ~ 1.5。

2. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于所述的步骤 (1) 为按照有机硅酸酯以 SiO_2 计:水解剂:水 = 1.0 : (0.005 ~ 0.050) : (3.0 ~ 10.0) 的摩尔比,将水解剂与有机硅酸酯加入到水中充分搅拌混合,在 pH 为 5 ~ 12,温度为 -20 ~ 80°C 的条件下,陈化 12 ~ 24 小时得到硅凝胶。

3. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于步骤 (2) 为:将步骤 (1) 所得的硅胶颗粒以 SiO_2 计、模板剂与水按照 SiO_2 :模板剂:水 = 1 : (0.1 ~ 1.0) : (2.0 ~ 5.0) 的摩尔比混匀后于 100 ~ 170°C,晶化 2 ~ 5 天,回收产品得到纳米纯硅 β 沸石。

4. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于所述的水解剂选自乙二胺、氨水、氟化铵中的一种或几种的混合物,或者选自乙酸、乙二酸和硝酸中的一种或几种的混合物。

5. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于所述的有机硅酸酯为硅酸甲酯和/或硅酸乙酯。

6. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于所述的四乙基铵化合物选自四乙基氢氧化铵、四乙基氯化铵和四乙基溴化铵中的一种或几种的混合物,氟化物选自氢氟酸、氟化铵、氟硅酸铵和四乙基铵化氟硅酸中的一种或几种的混合物。

7. 按照权利要求 6 的方法,其特征在于所述的四乙基铵化合物为四乙基氢氧化铵,氟化物选自氢氟酸、氟化铵和氟硅酸铵中的一种或几种的混合物。

一种纳米纯硅 β 沸石的合成方法

技术领域

[0001] 本发明是关于一种骨架中只含有硅元素的具有 BEA 结构的沸石的合成方法,具体来说是一种具有纳米尺度的纯硅 β 沸石的合成方法。

背景技术

[0002] β 沸石是一种具有三维的十二员环孔道体系的高硅沸石,非常适用于催化许多有机反应,而纯硅 β 沸石具有很强的疏水性能,可以用于将非溶于水的有机物分离提纯。含有过渡金属和硅的 β 沸石可以用于催化氧化反应及其它反应,例如 Ti- β 分子筛可以用于催化大分子烯烃的催化环氧化反应。

[0003] US3308069 中公开了一种 Si/Al \leq 100 的 β 沸石的合成方法,然而纯硅 β 沸石在常规条件下却很难合成。

[0004] 文献 Synthesis of all-silica and high-silica molecular sieves in fluoridemedial. Topics in Catalysis9,1999, p59-76. (在含氟体系中合成全硅及高硅分子筛)中报道了一种合成纯硅 β 沸石的方法。该方法将硅酸乙酯在氢氧化物形式的导向剂水溶液中水解,不断搅拌直至将所生成的乙醇完全蒸发后,加入 HF(48%水溶液)或 NH_4F ,混合均匀后得到浆态混合物,将浆态混合物在 140 $^{\circ}\text{C}$ 晶化 2.5 ~ 14 天制得纯硅 β 沸石。该方法应用含氟体系,在接近中性并且不加入晶种的条件下制备纯硅 β 沸石,制备时间长,模板剂用量较大,且所得到的纯硅 β 沸石的晶粒尺寸为微米级。

[0005] 文献 Size and morphological control of all-silica zeolite beta. Larlus O, Valtchev V, Delmotte L, et al. Proc14th Int Zeolite Conf, 2004, 725 ~ 730 (调控纯硅 β 沸石的晶粒尺寸和形貌)报道的合成纯硅 β 沸石的方法利用在含氟体系接近中性条件下成核,而在碱性条件下控制晶化反应阶段生长核的数量的方法来调控纯硅 β 沸石的晶粒尺寸和形貌,得到了分布较集中、晶粒大小范围为 2 ~ 15 μm 纯硅 β 沸石。

[0006] 在含氟条件下,用 F⁻ 取代 OH⁻ 作为矿化剂能够稳定地得到纯硅 β 沸石。由这种方法合成的纯硅沸石具有以下特征:相对大的单晶,以及非常少的骨架缺陷。这种没有骨架缺陷和大的晶体尺寸的特征具有非常高的疏水性以及增加了扩散的限制。

[0007] 文献 Control of the morphology of all-silica BEA-type zeolite synthesized in basic media. Larlus O, Valtchev V P Chem. Mater. 2005, 17, 881-886. (调控在碱性介质中合成的纯硅 BEA 型沸石的晶粒尺寸和形貌)中报道了一种新的凝胶的制备方法能够调控纯硅 β 沸石的晶粒尺寸和形貌。这种凝胶的制备包括两个步骤:(1) 在 pH 接近中性的初始体系中进行晶化,和 (2) 升高 pH 再在碱性介质中晶化。所得到的晶粒大小范围是 2 ~ 15 μm , 并且晶粒尺寸分布较集中以及有相对短的合成时间周期。该合成方法步骤较为复杂,控制条件较为苛刻。合成的纯硅 β 沸石的晶粒尺寸始终处于微米级。

[0008] 文献 Synthesis of all-silica BEA-type material in basic media. Microporous and Mesoporous Materials93(2006)55-61. (在碱性介质中合成纯硅 BEA 型沸石)中报道了以四乙基铵化氟硅酸 (TEA_2SiF_6) 作为硅源,当 $\text{TEA}_2\text{SiF}_6/\text{SiO}_2 = 0.7$ 可以得到

纯的 Si-BEA 沸石, 进一步增加其浓度可以极大地提高晶化动力学, 然后在碱性介质中晶化得到不同形貌和晶粒大小的纯硅 β 沸石。

[0009] 文献 Pure silica BETA colloidal zeolite assembled in thin films. Mintova. S., Reinelt. M., Chem. Commun., (2003), 326-327 (组装在薄膜中的纯硅 Beta 胶态沸石) 中用四乙基铵 (TEA) 作为模板剂经过 340 小时晶化得到纯硅 β 沸石, 仅单一晶粒分布且半径为 100nm 左右, 但是该方法所测得的晶粒分布数据是在晶化溶胶状态下而不是最终脱除模板剂的纯硅 β 沸石样品, 同时纳米晶粒的定义应该是晶粒直径处于 1 ~ 100nm, 所以所谓合成的纳米纯硅 β 沸石不能算是真正意义上的纳米纯硅 β 沸石。

[0010] 上述文献中合成的纯硅 β 沸石的晶粒大小都 ≥ 100 nm, 以 F⁻ 作为矿化剂的方法最终得到较大晶粒的纯硅 β 沸石, 而采用碱性条件下合成的方法增加了骨架缺陷的数目, 难以得到纳米晶粒的纯硅 β 沸石。

发明内容

[0011] 本发明的目的是针对以上纯硅 β 沸石合成方法的不足, 提供一种晶粒小于 100 纳米的纯硅 β 沸石的合成方法。

[0012] 本发明提供的纳米纯硅 β 沸石的合成方法, 包括以下步骤:

[0013] (1) 按照有机硅酸酯 (以 SiO₂ 计): 水解剂: 水 = 1.0: (0.001 ~ 0.080): (2.0 ~ 15.0) 的摩尔比, 将水解剂与有机硅酸酯加入到水中充分搅拌混合, 在 pH 为 3 ~ 14, 温度为 -20 ~ 100°C 的条件下, 陈化 0.3 ~ 48 小时得到硅凝胶, 将所得的硅凝胶干燥后研磨成硅胶颗粒, 所述的水解剂为有机胺、有机酸或无机酸;

[0014] (2) 将步骤 (1) 所得的硅胶颗粒 (以 SiO₂ 计)、模板剂 (以 TEA⁺ 计) 与水按照 SiO₂: 模板剂: 水 = 1: (0.1 ~ 1.0): (1.0 ~ 8.0) 的摩尔比混匀后于 100 ~ 190°C, 晶化 1 ~ 7 天, 回收产品得到纳米纯硅 β 沸石。

[0015] 本发明提供的方法中, 步骤 (1) 制备条件优选为: 按照有机硅酸酯 (以 SiO₂ 计): 水解剂: 水 = 1.0: (0.005 ~ 0.050): (3.0 ~ 10.0) 的摩尔比, 将水解剂与有机硅酸酯先后加入到水中充分搅拌混合, 在 pH 为 5 ~ 12, 温度 20 ~ 80°C 的条件下, 陈化 12 ~ 24 小时得到硅凝胶。

[0016] 本发明提供的方法中, 步骤 (2) 的制备条件优选为: 将步骤 (1) 所得的硅胶颗粒 (以 SiO₂ 计)、模板剂与水按照 SiO₂: 模板剂: 水 = 1: (0.1 ~ 1.0): (2.0 ~ 5.0) 的摩尔比混匀后于 100 ~ 170°C, 晶化 2 ~ 5 天, 回收产品得到纳米纯硅 β 沸石。

[0017] 本发明提供的方法中, 所述的步骤 (1) 中所得的硅凝胶在 20°C ~ 220°C、优选 60 ~ 140°C 的温度下干燥后, 研磨成 20 ~ 200 目的硅胶颗粒。所述的晶化后的混合物在 100 ~ 140°C、优选 100 ~ 120°C 干燥 0.5 ~ 12 小时、优选并 1 ~ 8 小时, 并在 550°C 焙烧 1 ~ 10 小时、优选 2 ~ 8 小时后得到纳米纯硅 β 沸石。

[0018] 本发明提供的方法中, 步骤 (1) 中所述的有机硅酸酯优选硅酸甲酯和 / 或硅酸乙酯。所述的水解剂选自氨水、氟化铵、乙二胺中的一种或几种的混合物, 或者选自甲酸、乙酸、乙二酸、酒石酸、硝酸和盐酸中的一种或几种的混合物。优选为氨水、氟化铵、乙二胺中的一种或几种的混合物, 或者乙酸、乙二酸和硝酸中的一种或几种的混合物。

[0019] 本发明提供的方法中, 步骤 (2) 中所述的模板剂为四乙基氟化铵 (TEAF), 或者为

除四乙基氟化铵之外的四乙基铵化合物和氟化物的混合物,其中所述的四乙基铵化合物(以 TEA^+ 计):氟化物(以 F^- 计)的摩尔比为 $1.0:1.0 \sim 1.5$ 。

[0020] 步骤(2)中所述的四乙基铵化合物选自四乙基氢氧化铵(TEAOH)、四乙基氯化铵(TEACl)和四乙基溴化铵(TEABr)中的一种或几种的混合物,优选 TEAOH ;所述的氟化物选自氢氟酸(HF)、氟化铵(NH_4F)、氟硅酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$)和四乙基铵化氟硅酸(TEA_2SiF_6)中的一种或几种的混合物,优选 HF 、 NH_4F 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 中的一种或几种的混合物。

[0021] 本发明提供的方法中,步骤(2)中的晶化过程可以是动态晶化过程也可以为静态晶化过程,优选动态晶化过程。

[0022] 本发明提供的方法,单釜产率高,合成得到的纯硅 β 沸石具有纳米尺度,晶体粒径小于 100nm ,相对结晶度较高,结构缺陷少,疏水性强,其可用于分离水与其它疏水性物质,也可以负载过渡金属作为氧化反应的催化剂。

附图说明

[0023] 附图 of β 沸石 X 光衍射谱图。

具体实施方式

[0024] 下面的实施例将对本发明提供的方法予以进一步的说明,但并不因此而限制本发明。

[0025] 实施例中测定沸石的平均晶粒度由 X 射线粉末衍射法(XRD)采用谢乐 Scherrer 方程(见《工业催化剂分析测试表征》刘希尧等编著,烃加工出版社,1990 年出版)测定;沸石的相对结晶度由 XRD 法以中国石油化工股份有限公司湖南长岭建长催化剂公司工业样品 β 30 作为外标样品测定。

[0026] 疏水性指数 HIM-CH 为纯硅 β 沸石吸附甲基环己烷和水的比值。

[0027] 对比例

[0028] 对比例说明文献 Control of the morphology of all-silica BEA-type zeolites synthesized in basic media. Chem. Mater. 2005, 17, 881-886. (调控在碱性介质中合成的纯硅 BEA 型沸石的晶粒尺寸和形貌)中报道的合成纯硅 β 沸石的方法。

[0029] 硅源采用高度分散的硅胶(Aerosil 130, 德库萨公司),模板剂为二水四乙基氟化铵($\text{TEAF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)(奥尔德里奇公司,97%)。

[0030] 在室温条件下将上述硅胶与蒸馏水、 $\text{TEAF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 按照 $\text{TEAF}:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 0.5:1.0:5.0$ 的摩尔比混合,搅拌 12 小时,接着加入 TEAOH (弗鲁克公司,40%)调节 pH 值为 $10 \sim 12$ 进行凝胶陈化 12 小时,使得凝胶体系 $\text{TEAOH}:\text{TEAF}:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 0.2:0.5:1.0:7.0$,然后在 150°C 下晶化 11 天,取出洗涤, 120°C 干燥 4 小时,并在 550°C 焙烧 5 小时后得到纯硅 β 沸石样品 D。测定样品 1 的平均晶粒度和相对结晶度,并分别测定其吸附甲基环己烷和水的吸附量,计算疏水性指数,结果列于表 1。样品 D 的 XRD 谱图具有附图的特征,说明其为 β 沸石。

[0031] 实施例 1 ~ 4 说明本发明提供的方法制备纳米纯硅 β 沸石的过程:

[0032] 实施例 1

[0033] 按照硅酸乙酯(以 SiO_2 计):氟化铵:水 = $1.0:0.015:4.0$ 的摩尔比,将氟化铵

与硅酸乙酯先后加入到水中充分搅拌混合,在 pH 为 6 ~ 8,温度为 25 ~ 40℃条件下,陈化 24 小时得到硅凝胶,将所得的硅凝胶在 120℃下干燥 48 小时,研磨成 40 ~ 200 目的硅胶颗粒;将所得的硅胶颗粒(以 SiO₂ 计)、模板剂与水按照 SiO₂:TEAF:水 = 1.0:0.5:3.5 的摩尔比混匀,将混合物置于旋转烘箱中于 140℃动态晶化 4 天,取出洗涤、120℃干燥 2 小时后,在 550℃焙烧 3 小时得到纳米纯硅沸石样品 A1。测定样品 A1 的平均晶粒度和相对结晶度,并分别测定其吸附甲基环己烷和水的吸附量,计算疏水性指数,结果列于表 1。A1 的 XRD 谱图具有附图的特征,说明其为 β 沸石。

[0034] 实施例 2

[0035] 按照硅酸甲酯(以 SiO₂ 计):乙二胺:水 = 1.0:0.045:8.0 的摩尔比,将氟化铵与硅酸甲酯先后加入到水中充分搅拌混合,在 pH 为 8 ~ 10,温度为 25 ~ 40℃条件下,陈化 24 小时得到硅凝胶。将所得的硅凝胶在 60℃和 110℃下分别干燥 24 小时,研磨成 40 ~ 200 目的硅胶颗粒。将所得的硅胶颗粒(以 SiO₂ 计)、模板剂与水按照 SiO₂:TEAOH:NH₄F:水 = 1.0:0.1:0.1:2.0 的摩尔比混匀,将混合物置于旋转烘箱中 100℃动态晶化 2 天然后 140℃动态晶化 4 天,取出洗涤、110℃干燥 4 小时后在 550℃焙烧 2 小时得到纳米纯硅 β 样品 A2,测定样品 A2 的平均晶粒度和相对结晶度,并分别测定其吸附甲基环己烷和水的吸附量,计算疏水性指数,结果列于表 1。A2 的 XRD 谱图具有附图的特征,说明其为 β 沸石。

[0036] 实施例 3

[0037] 按照硅酸乙酯(以 SiO₂ 计):氨水:水 = 1.0:0.035:6.0 的摩尔比,将氨水与硅酸乙酯先后加入到水中充分搅拌混合,在 pH 为 10 ~ 12,温度为 25 ~ 40℃条件下,陈化 24 小时得到硅凝胶,将所得的硅凝胶在 80℃和 140℃下分别干燥 24 小时,研磨成 40 ~ 200 目的硅胶颗粒;将所得到的硅胶颗粒(以 SiO₂ 计)、模板剂与水按照 SiO₂:TEAOH:(NH₄)₂SiF₆:水 = 1.0:0.95:0.16:8.0 的摩尔比混匀后置于旋转烘箱中 170℃动态晶化 2 天,取出洗涤、120℃干燥 4 小时,并在 550℃焙烧 10 小时后得到纳米纯硅样品 A3,测定样品 A3 的平均晶粒度和相对结晶度,并分别测定其吸附甲基环己烷和水的吸附量,计算疏水性指数,结果列于表 1。A3 的 XRD 谱图具有附图的特征,说明其为 β 沸石。

[0038] 实施例 4

[0039] 按照硅酸乙酯(以 SiO₂ 计):硝酸:水 = 1.0:0.005:2.5 的摩尔比,将硝酸与硅酸乙酯先后加入到水中充分搅拌混合,在 pH 为 5 ~ 7,温度为 25 ~ 40℃条件下,陈化 24 小时得到硅凝胶,将所得的硅凝胶在 100℃下干燥 48 小时,研磨成 40 ~ 200 目的硅胶颗粒;将所得到的硅胶颗粒(以 SiO₂ 计)、模板剂与水按照 SiO₂:TEAOH:HF:水 = 1.0:0.25:0.25:5.0 的摩尔比混匀后置于旋转烘箱中 140℃动态晶化 4 天,取出洗涤、120℃干燥 5 小时并 550℃焙烧 4 小时得到纳米纯硅样品 A4。测定样品 A4 的平均晶粒度和相对结晶度,并分别测定其吸附甲基环己烷和水的吸附量,计算疏水性指数,结果列于表 1。A4 的 XRD 谱图具有附图的特征,说明其为 β 沸石。

[0040] 表 1

[0041]

	对比例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
相对结晶度, %	99.6	110.1	105.0	98.7	106.4
平均粒径, nm	5000	49.6	53.1	55.4	58.7
单釜产率, %	78.6	92.1	91.8	90.4	91.5
水吸附量, 重量%	1.4	0.3	0.8	0.5	0.4
甲基环己烷吸附量, 重量%	25.3	19.7	42.8	29.0	22.6
HI _{M-CH}	18.1	65.7	54.5	58.0	56.5

[0042] 由表 1 的数据可见, 现有技术制备的纯硅纳米 β 沸石的平均粒径为 5000 纳米, 采用本发明提供的方法制备的纳米纯硅 β 沸石的平均粒径为 49.6 ~ 58.7 纳米, 说明其为纳米尺度。本发明提供的方法单釜产率提高 12 ~ 13.5 个百分点。表 1 中的疏水性指数 HI_{M-CH} 为纯硅 β 沸石吸附甲基环己烷和水的比值, HI_{M-CH} 值较大说明疏水性较强。本发明提供的方法制备的纯硅 β 沸石疏水性指数 HI_{M-CH} 为 54.5 ~ 65.7, 远远高于对比例中的 18.1。采用本发明提供的方法制备的纳米纯硅 β 沸石的疏水性更强。

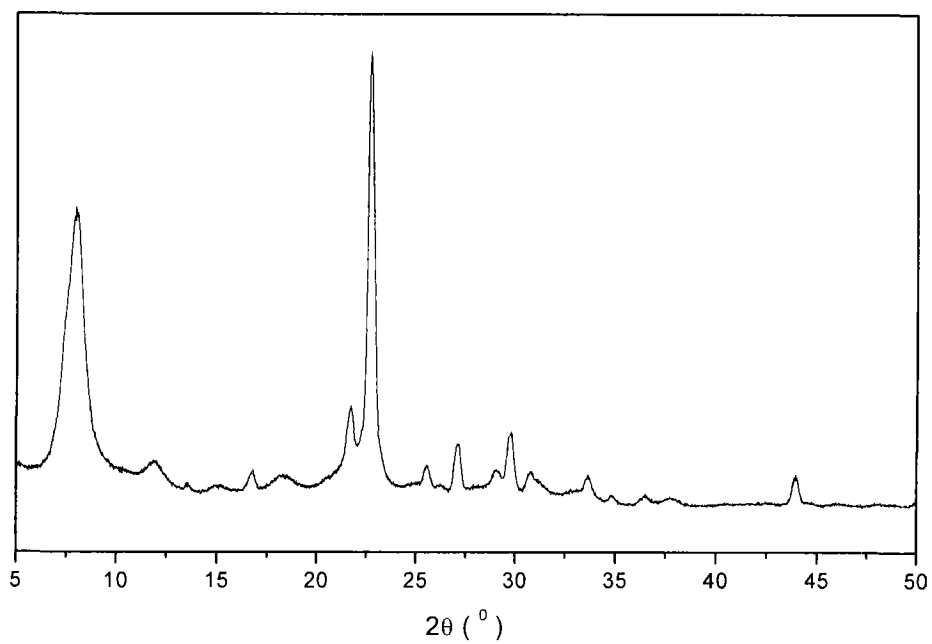


图 1